

TRANSPARENT HEAT-SWELLABLE MATERIAL

Publication number: JP2001520257 (T)

Publication date: 2001-10-30

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- international: B32B17/06; B32B17/10; C03C27/06; C03C27/12; C09K21/02;
C03C27/12; B32B17/06; C03C27/06; C09K21/00;
(IPC1-7): C09K21/02; B32B17/06; C03C27/06

- European: B32B17/10E18; C09K21/02

Application number: JP20000515981T 19981005

Priority number(s): WO1998BE00146 19981005; GB19970021812 19971015

Also published as:

JP4266514 (B2)
WO9919421 (A1)
US6379825 (B1)
RU2214372 (C2)
PL339839 (A1)
NO20001970 (A)
EP1027404 (A1)
EP1027404 (B1)
DE69821789 (T2)
CZ298409 (B6)
CN1276001 (A)
AU9424798 (A)
AT259873 (T)

<< less

Abstract not available for JP 2001520257 (T)

Abstract of corresponding document: **WO 9919421 (A1)**

A transparent heat-swellaable material, a method for its preparation and fire-resistant glazing panels in which it is incorporated, are provided by a mixture of hydrated alkali metal silicate and an additive selected from polyalcohols and mono-or polysaccharides, in which the additive content is in the range of 5 to 22 % by weight, the water content is in the range of 12 to 19.5 % by weight, and the hydrated alkali metal silicate has a silicon oxide (SiO₂): alkali metal oxide molar ratio greater than 3.3 to 1. Glazing panels including the said material offer thermal insulation of greater than 30 minutes, a barrier to flames and fumes for greater than 90 minutes and thermal radiation of less than 10 kW/m², or even of less than 6 kW/m², after 90 minutes.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2001-520257
(P2001-520257A)

(43) 公表日 平成13年10月30日 (2001.10.30)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | P I | 7-71-1* (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-------------------|
| C 0 9 K 21/02 | | C 0 9 K 21/02 | 4 F 1 0 0 |
| B 3 2 B 17/06 | | B 3 2 B 17/06 | 4 G 0 6 1 |
| C 0 3 C 27/06 | 1 0 1 | C 0 3 C 27/06 | 1 0 1 F 4 H 0 2 8 |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2000-515981(F2000-515981)
 (36) (22) 出願日 平成10年10月5日 (1998.10.5)
 (85) 翻訳文提出日 平成12年4月13日 (2000.4.13)
 (96) 国際出願番号 PCT/BE98/00146
 (87) 国際公開番号 WO99/19421
 (87) 国際公開日 平成11年4月22日 (1999.4.22)
 (31) 優先権主張番号 9721812, 7
 (32) 優先日 平成9年10月15日 (1997.10.15)
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)

(71) 出願人 グラヴルベル
GLAVERBEL
ベルギー国ベ 1170 ブリュッセル、ショ
セ、ド、ラ、イユルプ 168
 (72) 発明者 ゴウルフ、 ピエール
ベルギー、 ベー6120 ナリンヌ、 リュ
グラン ドゥーズ ポワ、 31
 (72) 発明者 デガン、 エチエンヌ
ベルギー、 ベー1970 ウェズンペーケー
オバン、 ポスヴェック、 31
 (74) 代理人 弁理士 安達 光雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明熱膨潤性材料

(57) 【要約】

透明熱膨潤性材料、その製造方法及びそれが組み入れられる耐火ガラスパネルは水和アルカリ金属硫酸塩及びポリアルコール及びモノ又はポリサッカライドから選抜された添加剤の混合物によって提供され、その場合該添加剤含有量は5〜23重量%の範囲であり、水含有量は12〜19.5重量%の範囲であり、水和アルカリ金属硫酸塩は3.3刻1より大きい酸化塩素 (S1O₂) ; アルカリ金属酸化物のモル比を有する。前記材料を含む窓ガラスパネルは30分より大きい耐火性、90分より大きい炎及び煙に対するバリアー及び90分後、10 kW/m²未満、さらには6 kW/m²未満の熱輻射を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水和アルカリ金属珪酸塩及びポリアルコール及びモノー又はポリサッカライドから選択された少なくとも一つの添加剤を含む透明熱膨潤性材料において、添加剤含有量が5～22重量%の範囲であり、水含有量が12～19.5重量%の範囲であり、水和アルカリ金属珪酸塩が3.3対1より大きい酸化珪素(SiO_2)：アルカリ金属酸化物のモル比を有することを特徴とする透明熱膨潤性材料。

【請求項2】 水和珪酸塩が珪酸ナトリウム(Na_2O)である請求項1記載の材料。

【請求項3】 珪酸ナトリウムが約4：1の SiO_2 ： Na_2O のモル比を有する請求項2記載の材料。

【請求項4】 約4：1の SiO_2 ： Na_2O のモル比を有する水和珪酸ナトリウムと3.3：1～4：1の範囲の SiO_2 ： Na_2O のモル比を有する水和珪酸ナトリウムの組合せを含む請求項1又は2記載の材料。

【請求項5】 添加剤含有量が5～21重量%の範囲である請求項1～4のいずれか記載の材料。

【請求項6】 添加剤がグリセロールである請求項1～5のいずれか記載の材料。

【請求項7】 グリセロール含有量が10～16重量%の範囲である請求項6記載の材料。

【請求項8】 水含有量が12～19重量%の範囲である請求項1～7のいずれか記載の材料。

【請求項9】 水含有量が15～19.5重量%の範囲である請求項1～7のいずれか記載の材料。

【請求項10】 水和珪酸ナトリウム及びグリセロールを含む透明水性熱膨潤性材料において、グリセロール含有量が5～20重量%の範囲であり、水含有量が14～19重量%の範囲であり、水和珪酸ナトリウムが3.3対1より大きい酸化珪素(SiO_2)：酸化ナトリウム(Na_2O)のモル比を有することを特徴とする透明水性熱膨潤性材料。

【請求項11】 老化防止剤を2重量%以下の量でさらに含む請求項1～10のいずれか記載の材料。

【請求項12】 老化防止剤がテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) である請求項11記載の材料。

【請求項13】 水和アルカリ金属珪酸塩及び少なくとも一つの添加剤の開始溶液から透明熱膨潤性材料を製造する方法において、水和アルカリ金属珪酸塩が3.3対1より大きい酸化珪素 (SiO_2) : アルカリ金属酸化物のモル比を有し、添加剤がポリアルコール及びモノー又はポリサッカライドから選択され、溶液が5～22重量%の範囲の含有量を有する固体ゲル及び12～19.5重量%の範囲の水含有量を形成するために部分的に乾燥されることを特徴とする方法。

【請求項14】 開始溶液が粒子 (grain) を形成するような方法で乾燥される請求項13記載の方法。

【請求項15】 粒子の最大寸法が10～700 μm である請求項14記載の方法。

【請求項16】 粒子の最大寸法が150～500 μm である請求項15記載の方法。

【請求項17】 請求項13記載の方法に従って製造されたゲルがガラス質シートの表面上の層として均一に分布され、層をガラス質シートに接着するために熱及び圧力に供される透明窓ガラスパネルの形成方法。

【請求項18】 請求項14記載の方法に従って製造された粒子がガラス質シートの表面上の層として均一に分布され、層をガラス質シートに接着するために熱及び圧力に供される透明窓ガラスパネルの形成方法。

【請求項19】 接着が少なくとも80℃の温度で実施される請求項17又は18記載の方法。

【請求項20】 前記層又は前記層の各々が2枚のシートのパネルの間にはさまれ、それが前記層又は前記層の各々が熱及び圧力に供されると同時に積層体に形成される請求項17～19のいずれか記載の方法。

【請求項21】 請求項1～12のいずれか記載の材料の層を担持する透明

ガラス質材料のシート。

【請求項22】 請求項1～12のいずれか記載の材料の1以上の層及び透明ガラス質材料の対応する2以上のシートを含む耐火パネル。

【請求項23】 規定された珪酸塩材料の3層及び透明ガラス質材料の4層を含む請求項22記載の耐火パネル。

【請求項24】 透明ガラス質材料のシートが5 mm未満の厚さを有する請求項22又は23記載の耐火パネル。

【請求項25】 珪酸塩材料の層又は珪酸塩材料の各層が0.1～5.0 mmの範囲の厚さを有する請求項22～24のいずれか記載の耐火パネル。

【請求項26】 20 mm未満の厚さを有する請求項22～25のいずれか記載の耐火パネル。

【請求項27】 火に暴露されるとき30分より長い断熱性を有する請求項22～26のいずれか記載の耐火パネル。

【請求項28】 火に暴露されるとき90分より長い結着性 (integrity) を与える請求項22～27のいずれか記載の耐火パネル。

【請求項29】 2以上の断熱性に対する結着性の比率を有する請求項22～28のいずれか記載の耐火パネル。

【請求項30】 火に暴露されるとき90分後10 kW/m² 未満の熱輻射を有する請求項22～29のいずれか記載の耐火パネル。

【請求項31】 90分後6 kW/m² 未満の熱輻射を有する請求項30記載の耐火パネル。

【請求項32】 火に暴露されるとき30分より長い断熱性及び90分後10 kW/m² 未満の熱輻射の組合せを有する請求項22～31のいずれか記載の耐火パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は透明熱膨潤性材料、及び前記熱膨潤性材料を接着した窓ガラス材料の多数層を有する耐火窓ガラスパネルに関する。

【0002】

耐火パネルに対する一般的な条件は炎及び煙に対する有効なバリアーを与えること及び断熱性を与えることである。全ての他のパラメーターが一定であるとき、耐火の程度は窓ガラスのタイプ及びサイズ、構造中に使用される材料のタイプ及び開口部の周囲フレームに窓ガラスが保持される方法に依存する。ガラスは非燃焼性であるが、火からの強烈な熱の下でガラス自体軟化又は破壊するか、又はそのフレームが燃焼又はゆがみ、バリアーが働かず、直接的な火の広がり又は煙の逃避が生じることがある。

【0003】

窓ガラスパネルの耐火性を改良するために窓ガラス材料の層間の透明熱膨潤性材料の使用が十分に確立され、一般的には加熱に対して、特に火への暴露に対してパネルの耐性を増強している。パネルは透明熱膨潤性材料の層との積層体として形成され、各々が二つの透明構造層（通常薄いガラスシート）の間にはさまれている。

【0004】

英国特許1590837は積層された火遮蔽パネルにおける二つの構造層の間にはさまれた発泡性防災材料の使用を教示する。それは発泡性防災材料として水和金属塩、特に水和珪酸ナトリウムの如き水和アルカリ金属珪酸塩の使用を記載する。最近の提案はその耐火特性を改良するために珪酸塩を変性することに関する。例えばWO 94/04355は硬化剤及びアルカリ金属珪酸塩から作られた硬化ポリシリケートを含む保護層を記載及びクレームする。EP-A 0705685は少なくとも二つのガラスシート及び水和珪酸ナトリウム及び少量のポリアルコール又は糖とともにナトリウム水ガラス（珪酸ナトリウム）及び水から主に構成される中間層を含む耐火窓ガラスパネルに関する。

【0005】

火災中、珪酸塩材料は温度上昇とともに徐々に膨潤し、水和の水が火炎の熱によってはき出され、材料が輻射熱と伝導熱の両方に対するバリヤーとして作用する気泡に変換され、火炎によって粉砕するかもしれないガラスのシートの如きパネルの構造シートを一緒に接着する能力を保持する。

【0006】

パネルは典型的には断熱性及び結着性の如き特性に関して欠陥が生じるまで規定された条件下で加熱する時間の長さに従って等級分けされる。約30分までの火災の初期にはパネルは影響をうける領域の人々の避難又は必要なら救助を容易にするため高レベルの断熱性を与えるべきである。この期間は火災を制御及び消去するために残っている消防士以外の人々の安全な出口を可能にするために通常十分である。また、パネルは少なくとも最初の30分間、好ましくは少なくとも60分間、炎及び煙に対するバリヤー及び熱輻射に対する抵抗性を与えるために十分な結着性を有するべきである。家及び仕事場での安全性に対する重要性が増すとともに、例えば90分以上の結着性及び低輻射性を長い期間与えるパネルに対する要求が増大しつつある。かかる長い期間は消防士が建造物に残り、影響を受けた財産の損失を最小にしながら火を制御及び消去するために十分な時間を与えようとするときに重要なものとされる。

【0007】

窓ガラスパネルの耐火性はそれらを炉壁に装着し、炉の内部温度を予め決められた時間表に従って増大されることによって試験される。かかる試験は国際規格ISO 834-1975において特定され、特に窓ガラス集成体のための耐火条件を述べる国際規格ISO 9051-1990にも記載されている。草案規格prEN 1363 (文献CEN/TC 127 N 1095) 及び草案規格prEN 1364 (文献CEN/TC 127 N 1085) を含む同種のコ、ロップ規格が提案されている。

【0008】

草案規格prEN 1363は“コットンウールパッド (Cotton wool pad)” 試験及び“ギャップゲージ (Gap gauge)” 試験を含む。前者ではフレーム中のコットンウールは結着性の欠陥のための試験下で試験窓ガラス標本の面に隣接し

て最大30秒間量かれる。パッドの発火が生じる時間及び位置が記録される。後者では6mmギャップゲージ及び25mmギャップゲージが順に過度の力なしで適用され、(a) 6mmゲージが標本中のギャップを通過して炬中に移動され、ギャップに沿って150mm移動されうるかどうか及び(b) 25mmゲージが標本中のギャップを通過して炬中に移動されうるかどうかを測定する。

【0009】

本発明の目的は炎及び煙に対するバリエー及び抑制された熱の輻射を与える、特に“結着性”に関する、延長された耐火時間及び断熱期間を耐火窓ガラスパネルのために与える透明熱膨潤性材料を提供することである。さらにこれらの特徴はパネルをかさばって重くせずに提供される。

【0010】

本発明によれば、水和アルカリ金属珪酸塩及びポリアルコール及びデノー又はポリサッカライドから選択された少なくとも一つの添加剤を含む透明熱膨潤性材料において、添加剤含有量が5～22重量%の範囲であり、水含有量が12～19、5重量%の範囲であり、水和アルカリ金属珪酸塩が3、3対1より大きい酸化珪素(SiO_2):アルカリ金属酸化物のモル比を有することを特徴とする透明熱膨潤性材料が提供される。

【0011】

さらに本発明は上で規定された熱膨潤性材料の層を担持する透明ガラス質材料のシート、及び前記熱膨潤性材料の1以上の層及び透明ガラス質材料の対応する2以上のシートを含む耐火パネルをその範囲内に含む。

【0012】

ここで使用される“熱膨潤性”という用語は炎に暴露したときに炎の伝播に対する断熱バリエーを形成し、膨潤する特性を有する材料（あるいは発泡性防災材料として知られている）に関する。

【0013】

本発明の熱膨潤性珪酸塩材料は断熱性、結着性（炎及び煙に対するバリエー）、及びそれらから形成される窓ガラスパネルの熱輻射においてかなりの改良を提供する。これらの改良に対する理由は完全に解明されていないが、おそらくクレ

ームされた添加剤と異常に低い割合の水の組合せから生じる。別の改良要因は3.3 : 1より大きい SiO_2 : アルカリ酸化物のモル比を有する珪酸塩が3.3 : 1以下のモル比を有するアルカリ珪酸塩ゾルを乾燥することによって得られる公知の材料より標準防火試験中に少なく膨張することにあるように思われる。熱輻射の減少は一部にはパネルの良好な結着性及び炎に暴露されたときに本発明による熱膨潤性材料から生じる極めて低い割合の泡を生じるように思われる。

【0014】

ソーダライムガラスの変形温度は防火試験中に達する温度より極めて低いままであるので、積層窓ガラスに通常使用されるソーダライムガラスシートの場合には改良は特に驚くべきものである。泡自体の変形温度はソーダライムガラスのそれよりかなり低い。

【0015】

好ましいアルカリ金属珪酸塩は約4 : 1の SiO_2 : Na_2O のモル比を有する珪酸ナトリウムである。3.3 : 1の如き低い SiO_2 : Na_2O のモル比を有する珪酸塩とこの好適な珪酸塩の組合せは有利な耐火特性をパネルに与える。但し、全体の SiO_2 : Na_2O モル比が3.3 : 1より大きいことが条件である。

【0016】

添加剤の好ましい例はグリセロール、エチレングリコール及びサッカロースである。それは透明熱膨潤性材料の5 ~ 21重量%の量で使用されることが典型的である。グリセロールは最も好ましい添加剤である。好ましくは透明熱膨潤性材料の10 ~ 16重量%の量で使用される。

【0017】

前記材料の水含有量は12 ~ 19.5重量%、典型的には12 ~ 19重量%の範囲にすべきである。好ましい範囲は15 ~ 19.5重量%である。

【0018】

一つの好ましい例では本発明は水和珪酸ナトリウム及びグリセロールを含む透明熱膨潤性材料において、グリセロール含有量が5 ~ 20重量%の範囲であり、水含有量が14 ~ 19重量%の範囲であり、水和珪酸ナトリウムが3.3 : 1より大きい酸化珪素 (SiO_2) : 酸化ナトリウム (Na_2O) のモル比を有するこ

とを特徴とする透明熱膨潤性材料を提供する。

【0019】

本発明によるパネルは前記材料の少なくとも二つの層及び透明ガラス質材料の少なくとも三つの層を含むことが好ましい。特に好ましいパネル構成は前記材料の3層及び透明ガラス質材料の4層を含む。

【0020】

上述のように、透明ガラス質材料は最も典型的にはソーダライムフロートガラスであり、本発明は主にそれに関連して記載される。しかしながら、低膨張ガラス、エキストラクリアガラス、硬化、強化又は被覆ガラスの如き特別な目的のために他のタイプのガラス質材料、例えば硼珪酸又は珪酸アルミニウムガラス又はビトロセラミック(vitro-ceramic)材料を使用してもよい。通常のプラスチック材料は耐火パネルのために適さない傾向がある。なぜならばそれらは発火して毒性の煙を生じるかもしれないからである。

【0021】

本発明によるパネルは二重ガラスに組み入れたり及び／又はポリマーシート又はフィルムと組み合わせられてもよい。それらは透明ガラス質材料の薄い及び厚いシートの組合せを含む。5 mm未満の厚さは窓又はドア枠中に設置しやすい薄い軽量のパネルを提供するためのガラス質材料の各シートのために好まれる。

【0022】

本発明の透明熱膨潤性材料は水和アルカリ金属珪酸塩及び添加剤の開始溶液から形成されることが好ましい。開始溶液を調製するとき、空気又は他の気体を溶解させる攪拌を避けるように注意すべきである。これらは後の段階で微小気泡として再現するからである。溶液は次いで乾燥されて“固体ゲル”として知られるガラス質材料を形成する。

【0023】

かくして本発明は水和アルカリ金属珪酸塩及び少なくとも一つの添加剤の開始溶液から透明熱膨潤性材料を製造する方法において、水和アルカリ金属珪酸塩が3、3対1より大きい酸化珪素(SiO_2)；アルカリ金属酸化物のモル比を有し、添加剤がポリアルコール及びモノー又はポリサッカライドから選択され、溶

液が5～22重量%の範囲の含有量を有する固体ゲル及び12～19.5重量%の範囲の水含有量を形成するために部分的に乾燥されることを特徴とする方法を提供する。

【0024】

本発明の方法の好ましい例では開始溶液は珪酸塩化合物が粒子の形であるような方法で乾燥される。材料のこの好ましい粒子形態から窓ガラスパネルを形成するために、粒子はガラス質シートの表面の層として均一に分布される。次いで第2ガラス質シートは粒子上に置かれ、続いて必要によりさらに粒子層及びシートが置かれる。

【0025】

粒子の最大寸法は10～700 μ mの範囲、最も好ましくは150～500 μ mの範囲であることが好ましい。これらのサイズは良好な光学及び耐火特性を有する緻密層への粒子の形成を容易にする。火災中の珪酸塩層の挙動についてのそれらの有益な効果は炎の強い熱を受けたときに結果として微細かつ均一な泡を得るためであるだろう。

【0026】

ガラス質シートへの適用前に開始溶液を粒子形態に変える代わりに、溶液をシートに直接適用し、その上でその場で乾燥することができる。開始溶液は高粘性であり、その粘度は乾燥によって増大され、それによってそれをその場に保持することを助ける。

【0027】

そうして集成されたパネルは熱及び圧力条件に供され、粒子から又は溶液から直接形成された珪酸塩層をガラス質シートの各隣接表面に接着させる。この段階での温度は英国特許明細書2258422に記載されているように少なくとも80℃であることが好ましく、最初に適用される内圧は30kPa未満である。粒子層の場合には、熱及び圧力は粒子を連続層に変換し、その層では個々の粒子が裸眼では見ることができない。層は均一な透明外観を与える。

【0028】

熱及び圧力は珪酸塩化合物を脱気するのに役立ち、それによって適用層の表面

で又はその近くで可視微小気泡の発生を防止する。そうでなければ層、即ちパネルの光学特性に悪影響を与えるだろう。

【0029】

次いでパネルは典型的にはオートクレーブでさらなる熱及び圧力を受け、接着を完了する。

【0030】

パネルの集成中に粒状層を緻密化するために使用される成型プレートとの生成した珪酸塩層への接着を避けるために、プレートは例えばシリコンを用いて適切な方法で処理されてもよい。本発明の一つの都合の良い例では成型プレートはパネル中に混入され珪酸塩層が接着しているシートによって構成されるか又はそれと面される。珪酸塩層又は各珪酸塩層は接着のために使用される熱及び圧力処理によって積層体に同時に形成される2枚のパネルのシートの間にはさまれてもよい。実際パネル全体はそのような処理によって積層体に集成及び成型されてもよい。

【0031】

珪酸塩材料の層又は各層の厚さは0.1～5.0mmの範囲であることが好ましい。0.1mmほどの厚さを有する層でも火に対して適切な短期間の保護を与えることができるが、より厚い層の方がより良好な保護が与えられる。一般に、5mmを越えてかかる層の厚さを増大することは与えられる保護の程度を比例して増大せず、良好な光学特性を達成する際に困難性を作る。

【0032】

本発明の一つの例では開始材料は2重量%以下の量で老化防止剤を含む。好ましくは老化防止剤は4級アンモニウム化合物、最も好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)である。老化防止剤はパネルの光学特性の劣化、例えば珪酸塩の透明性の減少として生じる傾向を有する熱膨潤性材料の老化特性を遅らせる。

【0033】

本発明はかかるパネルに要求される標準に関して例えば下記利点を有する耐火パネルを提供する：

- 小さな（20 mm未満）全パネル厚さ；
- 30分より長い断熱性；
- 90分より長い結着性（炎及び煙に対するバリエー）；及び2以上の断熱性に対する結着性の比；
- 90分後、 10 kW/m^2 未満、さらには 6 kW/m^2 未満の熱輻射。

【0034】

90分後、 10 kW/m^2 未満の熱輻射と30分より長い断熱性の組合せは特に本発明の有利な特徴である。

【0035】

本発明はさらに下記の限定されない例において記載される。

【0036】

実施例 1

開始材料は例えば珪酸塩ナトリウム溶液、グリセロール及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（25%溶液）であった。珪酸塩は28.9重量%の乾燥珪酸ナトリウム含有量及び20℃で1.276の密度を有していた。その酸化珪素：酸化ナトリウムのモル比は4.04であった。グリセロールは99%純度を有していた。

【0037】

100リットルの珪酸塩溶液に7リットルのグリセロール及び3リットルのTMAH溶液を添加し、110リットルの珪酸塩開始溶液を形成した。そうして形成された開始溶液をドラム乾燥器上で部分的に脱水し、約15.6重量%のグリセロール含有量、約17.0重量%の水含有量、1.3重量%のTMAH含有量及び700 μm 未満の粒子サイズを有する微粒子粉末を生じた。

【0038】

ソーダライムフロートガラスの4枚のシート及び透明珪酸塩の3層の交互連続を有する積層透明窓ガラスパネルを珪酸塩粒子及び1.5×2.8 mの大きさ及び3 mm厚さのソーダライムフロートガラスのシートから形成した。ガラスシートを最初に洗浄機で清浄し、乾燥した。次いで粉末を 2.2 kg/m^2 の量で均一な厚さに水平に配置されたガラスシート上に付着した。次いで第2ガラスシー

トを付着された粒子上に置いた。第2ガラスシート上にさらなる粒子を再び 2.2 kg/m^2 の量で均一に付着した。第3及び第4ガラスシートを、 2.2 kg/m^2 の量で均一に付着された介在粒子とともに同様に加えた。そうして形成されたシート及び珪酸塩層の多層パネル集成体を、その温度を室温(20℃)から約100℃まで徐々に上昇しながら約13 kPa(絶対値)の減圧下で緻密化した。圧力を周囲圧に戻し、パネルを次いで130℃に加熱されかつ13000 hPaの圧力を受けたオートクレーブで3時間置き、それによって接着を完了した。

【0039】

完成したパネル中の各珪酸塩層は1.2 mmの厚さを有し、パネルの全厚さは15.6 mmであった。完成したパネルは1.0 m×2.0 mの寸法に切断され、200 mm×200 mmのサンプルもとられた。

【0040】

1.0 m×2.0 mの大きさの二つの同様のパネルをフランス特許明細書2593223に記載されているようにフレーム中に装着した。フレーム自体を3.0×3.0 mの大きさの石工縁内で保持した。次いで石工縁をガス炉の壁における対応する開口中に適合した。周囲温度は15℃であった。炉を草案標準p r E N 1363に規定された加熱曲線に従って加熱した。絶縁性(平均及び局所、草案標準p r E N 1364による)、結着性(草案標準p r E N 1363の“コットンウールパッド”試験及び“ギャップゲージ”試験の両方を使用)及び熱束変換器(Medtherm Corporation Series 64)を使用する、パネルに対する法線に沿ってパネルの中心から1メートルで90分後に放出される熱輻射のための標準試験にパネルを供した。結果を添付表に示す。

【0041】

二つの200 mm×200 mmサンプルを80℃に保持された加熱チャンバーに30日間置いた。それらの光学特性は実質的に変わらないままであり、曇りは1%以下のままであった。

【0042】

珪酸塩開始溶液の組成の変化及びより大きなパネル（1.2m×2.7m）の使用を除いて実施例1の手順を繰り返した。開始溶液は100リットルの珪酸塩及び9リットルのグリセロールから形成された。それは1.2mm厚さの珪酸塩層を形成するために使用された。層材料中のグリセロール及び水の含有量はそれぞれ19.8重量%及び15.1重量%であった。

【0043】

生じたパネルは15.6mmの厚さを有していた。それを断熱性、結着性及び熱輻射についての上記標準試験に供した。結果を添付表に示す。

【0044】

パネルを80℃に加熱されたチャンバー内に置き、その中で21日間保持した。その光学特性は実質的に変わらないままであり、曇りは1%以下のままであった。

【0045】

実施例 3 及び 4

開始溶液が100リットルの珪酸塩、5リットルのグリセロール及び3リットルのTMAH溶液から形成されたこと及び4.04の酸化珪素：酸化ナトリウムのモル比を有する珪酸塩が3.3の酸化珪素：酸化ナトリウムのモル比を有する珪酸塩によって部分的に置換されたこと（実施例3では50%、実施例4では25%）を除いて実施例1の手順を再び採用した。部分的に脱水された化合物は水、グリセロール及びTMAHの含有量がそれぞれ実施例3では17.8重量%、11.1重量%及び1.3重量%、実施例4では17.2重量%、11.7重量%及び1.4重量%であった。パネル（1.0m×2.0mの大きさ）はこれらのガラスシート及び二つの珪酸塩層から形成された。それらは前の実施例の標準試験を受けた。結果を添付表に示す。

【0046】

実施例 5

実施例1の変形において、パネルをそこに記載された一般手順に従って形成したが、全体で5枚のガラスシート及び四つの珪酸塩層を作る追加のガラスシート及び追加の珪酸塩層を有していた。ガラスシートはそれぞれ1.2×2.7メー

トルの面積及び2.5mmの厚さを有していた。珪酸塩は再び4.04の酸化珪素：酸化ナトリウムのモル比を有していた。珪酸塩開始溶液を100リットルの珪酸塩、7リットルのグリセロール及び3リットルのTMAH溶液から形成し、形成層中の水、グリセロール及びTMAHの含有量をそれぞれ17.0重量%、15.6重量%及び1.3重量%にした。

【0047】

生じたパネルは17.3mmの厚さを有していた。それを前の実施例のような標準試験に供した。結果を添付表に示す。

【0048】

実施例 6

実施例1のさらなる変形において、開始溶液を100リットルの珪酸塩($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}=4.04:1$)、7リットルのグリセロール及び0.4リットルのTMAH溶液から形成し、形成層中の水、グリセロール及びTMAHの含有量を16.8重量%、15.9重量%及び0.2重量%とした。

【0049】

形成されたパネルは3.2mm厚のソーダライムフロートガラスの4枚のシート及び透明珪酸塩の3層を有していた。それは $1.2\times 2.7\text{m}$ の大きさであり、16.4mmの全体厚さを有していた。それを前の実施例のような標準試験に供した。結果を添付表に示す。

【0050】

実施例 7

この実施例では開始材料は珪酸カリウム、グリセロール、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(25%水溶液)及びサッカライド(800g/l溶液)であった。珪酸塩は29.6重量%の乾燥珪酸カリウム含有量及び20℃における1.2615の密度を有していた。その酸化珪素：酸化カリウムのモル比は4.07であった。グリセロールは99%純度を有していた。

【0051】

68.9リットルの珪酸塩溶液に8.1リットルのグリセロール、2.08リットルのTMAH溶液、及び0.7リットルのサッカロース溶液を添加した。そ

うして形成された溶液の一部を、各々が1.0m×2.0mの大きさを有し2.85mmの厚さを有するソーダライムフロートガラスの二つの水平に配置されたシートに均一な厚さの被覆として適用した。ガラスに適用された溶液の量は3.3l/m²であった。そうして被覆されたシートを、85%の相対湿度を有する加熱チャンバー中に置き、そのチャンバー内で温度を90℃に漸次上昇して被覆の部分脱水を行い、次いでソーダライムフロートガラスの第3シートを積層して10.95mmの全厚さを有する窓ガラスパネルを形成した。パネル中の生じた珪酸塩層は約22.0重量%のグリセロール含有量、19.2重量%の水含有量、1.1重量%のTMAH含有量及び1.2%のサッカロース含有量を有していた。

【0052】

パネルを前の実施例のような標準試験に供した。結果を添付表に示す。

【0053】

実施例 8

開始溶液が100リットルの珪酸ナトリウム、8リットルのグリセロール及び0.4リットルのTMAHから形成されたことを除いて実施例1の手順を繰り返した。部分的に脱水された化合物は水、グリセロール及びTMAHの含有量がそれぞれ約16.0重量%、17.9重量%及び0.2重量%を有していた。

【0054】

生じたパネルは1.2×2.0mの大きさを有し3.3mmの厚さを有する硼珪酸フロートガラスの3枚のシートから形成された。それは前の実施例のような標準試験に供された。結果を添付表に示す。

【0055】

実施例 9

開始溶液が90リットルの珪酸ナトリウム、10リットルの珪酸カリウム（実施例7と同じ組成）、7リットルのグリセロール及び0.4リットルのTMAHから形成されたことを除いて実施例1の手順を繰り返した。部分的に脱水された化合物は水、グリセロール及びTMAHの含有量がそれぞれ約18.2重量%、15.6重量%及び0.2重量%を有していた。

【0056】

生じたパネルは1.2×2.0mの大きさを有し3.1mmの厚さを有するソーダライムフロートガラスの4枚のシートから形成された。それは前の実施例のように標準試験に供された。結果を添付表に示す。

【0057】

実施例 10

実施例8の手順を繰り返した。部分的に脱水された化合物は水、グリセロール及びTMAHの含有量がそれぞれ約16.0重量%、17.9重量%及び0.2重量%を有していた。しかしながら、この実施例ではパネルの3枚のシートのために使用されたガラスは次の組成(重量%)を有していた： Al_2O_3 7.7%； Na_2O+K_2O 9.9%； $BaO+SrO+CaO+MgO$ 20%； ZrO_2 2.5%；及び SiO_2 59%。シートは2.8mmの厚さを有し、珪酸塩層は1.2mmの厚さを有していた。

【0058】

1.0×1.0mの大きさのパネルを前の実施例のような標準試験に供した。結果を添付表に示す。

【0059】

【表1】

表

| 実施例 | 4.0Si: 珪酸 カリウム の% | 層 厚さ (nm) | 断熱性 | | 結着性 | | 90分後の 熱輻射 (kW/m ²) |
|-----|----------------------------|---------------------|-------|-------|-------|----------|--|
| | | | 平均 | 局部 | コット | キヤブレーション | |
| | | | (min) | (min) | (min) | (min) | |
| 1 | 100 | 1.2 | 33 | 37 | 105 | 115 | 5 |
| 2 | 100 | 1.2 | 38 | 43 | >105 | >105 | NM |
| 3 | 90 | 1.2 | 24 | 27 | 67 | >69 | 7' |
| 4 | 75 | 1.2 | 21 | 26 | 100 | 100 | 5' |
| 5 | 100 | 1.2 | 54 | 57 | 85 | >98 | NM |
| 6 | 100 | 1.2 | 39 | 42 | 78 | 95 | NM |
| 7 | 100' | 1.2 | 20 | 17 | 55 | 84 | NM |
| 8 | 100 | 1.3 | 23 | 25 | 147 | 150 | 6 |
| 9 | 90' | 1.2 | 33 | 35 | 51 | 92 | 7 |
| 10 | 100 | 1.2 | 22 | 23 | NM | 162 | 6 |

NM=測定されず

1=60分で測定

2=100% 珪酸カリウム

3=90% 珪酸ナトリウム+10% 珪酸カリウム

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| | | |
|--|--|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 00K 21/02 032B17/06 | | International Application No. PCT/BE 98/00148 |
| According to International Patent Classification (IPC) or to Subnational classification (SPC) | | |
| B. FIELD OF SEARCH | | |
| Maximum classification (number) (classification system followed by classification symbol) IPC 6 00K 032B | | |
| Documentation searched other than maximum classification to the extent that such documents are included in the field searched | | |
| Electronic databases consulted (method) and additional search (name of data base and where practical, search term used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category | Character of document with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | EP 0 705 685 A (FLACHGLAS AG) 10 April 1996 cited in the application see the whole document | 1-32 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 225 (C-189), 6 October 1983 & JP 58 120548 A (ASAHI GLASS KK), 10 July 1983 see abstract | 1-32 |
| A | US 4 873 146 A (GOELFF PIERRE ET AL) 10 October 1989 see examples 1,2 | 1-32 |
| A | US 4 190 690 A (BAUDIN POL ET AL) 26 February 1986 see examples 1,2 | 1-32 |
| -/- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members, as related cases, | | |
| * Special categories of cited documents : (A*) document relating the general area of technology in which the invention is claimed (E*) earlier document but published on or after the international filing date (I*) document which may have priority, partly, directly or indirectly, in relation to the publication date of another document or other document (see symbol) (O*) document relating to oral disclosure, such, exhibition or other means (P*) document published prior to the international filing date but after the priority date of the invention | | |
| (I*) later document published after the international filing date of priority date and not in conflict with the application but cited to understand the prior art or to show, by analogy, the invention (O*) document of particular relevance, the claimed invention seems to be considered in relation to such document, to involve an inventive step when the document is taken into account (I*) document of particular relevance, the claimed invention is not considered to involve an inventive step when the document is taken into account (I*) document of particular relevance, the claimed invention is not considered to involve an inventive step when the document is taken into account, but the document is cited to show that the invention is not obvious to a person skilled in the art (I*) document of particular relevance, the claimed invention is not considered to involve an inventive step when the document is taken into account, but the document is cited to show that the invention is not obvious to a person skilled in the art | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of making of the international search report |
| 7 December 1998 | | 14/12/1998 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 10, Patentstr. 2 NL-2280 HV The Hague Tel. +31-70 340-2000, Fax. +31-70 340-2000 Telex. +31-70 340-2000 | | Authorisation office Shade, M |

Form PCT/ISA/210 (Revised July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.
PLT/BE 96/00140

| C. (Continuation) DES RECHERCHES CONDUCTÉES EN VUE DU PRIORITÉ | | |
|--|---|-----------------------|
| Category | Details of relevant prior art documents, if any, not mentioned in the text of the application | Relevant to claim No. |
| A | US 6 720 414 A (BURGA ROOBE F) 19 January 1998 see column 1, line 18 - line 50 ----- | 1-32 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application no.
PCT/BE 98/00146

| Parent document into which applicant's report | Publication date | Parent family no. (patent) | Publication date |
|--|---------------------|-------------------------------|---------------------|
| EP 0705685 A | 10-04-1996 | DE 4435841 A | 11-04-1996 |
| | | ET 062725 A | 08-04-1996 |
| | | JP 8210041 A | 13-08-1996 |
| | | NO 953955 A | 09-04-1996 |
| | | US 5766770 A | 16-06-1996 |
| US 4873146 A | 10-10-1989 | EU 06601 A | 14-07-1988 |
| | | AT 394513 B | 27-04-1992 |
| | | AU 592022 B | 21-12-1993 |
| | | AU 6181087 A | 02-06-1988 |
| | | BE 1001351 A | 17-10-1989 |
| | | CH 674095 A | 30-04-1990 |
| | | DE 3740330 A | 16-06-1988 |
| | | DK 631787 A | 02-06-1988 |
| | | FR 2607491 A | 03-06-1988 |
| | | GB 2199535 A, B | 13-07-1988 |
| | | JP 2553356 B | 13-11-1996 |
| | | JP 63160833 A | 04-07-1988 |
| | | NL 8702830 A | 01-07-1988 |
| | | SE 465268 B | 19-08-1991 |
| | | SE 8704765 A | 02-06-1988 |
| US 4190698 A | 26-02-1980 | GB 1604388 A | 09-12-1981 |
| | | AT 386125 B | 11-07-1988 |
| | | AT 561078 A | 15-12-1987 |
| | | AU 582172 B | 20-05-1982 |
| | | AU 3827670 A | 31-01-1980 |
| | | BE 669063 A | 18-01-1979 |
| | | CA 1148798 A | 28-06-1983 |
| | | CH 633480 A | 15-12-1982 |
| | | DE 2833718 A | 15-02-1979 |
| | | DK 325578 A, B | 04-02-1979 |
| | | FI 782292 A, B | 04-02-1979 |
| | | FR 2399513 A | 02-03-1979 |
| | | IE 47303 B | 22-02-1984 |
| | | JP 1359121 E | 13-01-1987 |
| | | JP 54036096 A | 16-03-1979 |
| | | JP 61074181 A | 10-06-1986 |
| | | NL 7807867 A, C | 06-02-1979 |
| | | SE 426040 B | 06-12-1982 |
| | | SE 7809005 A | 04-02-1979 |
| US 4720414 A | 19-01-1988 | None | |

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I
T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(DE, DJ
, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K
E, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM
, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)
, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, D
K, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR
, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP,
KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, L
V, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ
, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, U
S, UZ, VN, YU, ZW

Fターム(参考) 4F100 AA03A AG00B A000C AH02A

AK54A BA03 BA06 BA10B

BA10C CA01A D104A GB07

JB10A JJ03 JJ10 JN10A

JN01A

4G061 AA06 BA01 CB06 CB12 CD21

DA23 DA29 DA30

4H02B AA05 AA09 AB03 AB04 BA04